

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑰ 特許出願公開
 ⑱ 公開特許公報 (A) 昭56—120508

⑯ Int. Cl. ³	識別記号	府内整理番号	⑳ 公開 昭和56年(1981)9月21日
C 01 B 13/14		7059—4G	
B 01 J 13/00		7203—4G	発明の数 1
// B 01 J 21/00		7202—4G	審査請求 未請求
37/02	1 0 4	7624—4G	
C 01 B 33/14		6765—4G	
33/20		6765—4G	
35/10		6765—4G	
C 01 F 5/02		7106—4G	
7/02		7106—4G	
C 01 G 23/04		7202—4G	
25/02		7202—4G	

(全18頁)

④ 多孔質無機酸化物の製造方法

⑦ 発明者 戸河里脩
 相模原市二本松4—3—5
 ⑧ 出願人 千代田化工建設株式会社
 横浜市鶴見区鶴見町1580番地
 ⑨ 代理人 弁理士 池浦敏明
 最終頁に続く

⑩ 特願 昭55—19597

⑪ 出願 昭55(1980)2月19日

⑫ 発明者 小野健雄
 川崎市幸区古市場1—38

明細書

1. 発明の名称

多孔質無機酸化物の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ヒドロゲル形成物質を原料とし、これから多孔質無機酸化物を製造する方法において、

(a) ヒドロゲル形成物質からそのヒドロゲルを得る工程、

(b) 該ヒドロゲルのpHを、ヒドロゲル溶解領域とヒドロゲル沈殿領域との間を交互に変動させると共に、ヒドロゲル溶解領域及びヒドロゲル沈殿領域の少なくとも一方の領域へのpH変動に際して、ヒドロゲル形成物質を添加し、最終的に結晶成長し、疎凝聚集物を形成したヒドロゲルを得る工程、

(c) ヒドロゲルを乾燥してキセロゲルにした後、焼成して無機酸化物に変換する工程、を含むことを特徴とする多孔質無機酸化物の製造方法。

(2) 工程(a)及び/又は工程(b)におけるヒドロゲル形成物質が、周期律表第Ⅱ、Ⅲ及びⅣ族の中から選ばれる少なくとも1種の元素又はその化合物である特許請求の範囲第1項の方法。

(3) ヒドロゲル形成物質が、マグネシウム化合物、ホウ素化合物、アルミニウム化合物、ケイ素化合物、チタン化合物及びジルコニウム化合物の中から選ばれる少なくとも1種の化合物である特許請求の範囲第2項の方法。

(4) 工程(b)において、pH変動に際して添加するヒドロゲル形成物質量は、1回の添加当たり、酸化物として計算して、ヒドロゲル中に含まれる全ヒドロゲル形成物質の酸化物換算量に対し、2~200モル%である特許請求の範囲第1項~第3項のいずれかの方法。

(5) ヒドロゲルのpHをヒドロゲル沈殿領域からヒドロゲル溶解領域へ変動させた後、再びヒドロゲル沈殿領域へ変動させる周期的なヒドロゲルpHの変動を、1回以上、好ましくは2~50回行う特許請求の範囲第1項~第4項のいずれかの方法。

3. 発明の詳細を説明

本発明は多孔質無機酸化物の製造方法、さらに詳しくは、触媒担体として好適な細孔構造の調節された無機酸化物の製造方法に関するものである。

アルミナ、シリカ、チタニア、シリカーアルミナ、ポリアなどの多孔質無機酸化物は、その多孔質構造を利用して、触媒担体、乾燥剤、吸着剤、充填剤などに応用されている。

ところで、このような多孔質無機酸化物を触媒担体として用いる場合、その目的に適合した物理的性質と化学的性質が要求される。例えば、物理的性質としては、細孔構造が最適であること、物理的強度が大きいこと、成形性及び保形性がよいこと、耐熱性がよいこと、熱伝導度、比熱及び比重が適当であることなどが要求され、一方、化学的性質としては、品質が安定し、変質しないこと、反応に適した化学的性質を有すること、触媒金属の分散性がよいこと、酸性又は塩基性が適当であることが要求される。前記物理的性質のうち、触媒担体として特に重要なものは、細孔構造と物理的強度である。この場合、細孔構造は、反応活性

(3)

媒を被毒するような物質が触媒細孔内に徐々に蓄積して行くような反応の場合、例えば、重質油の水素化処理の場合においては、被毒物質の蓄積にも耐え得るような大きな細孔容積が好ましい場合もある。物理的強度は、触媒充填時や使用時において、その摩耗性や破壊性に關係するもので、実用的面からは強度の大きいものが好ましい。

触媒担体の化学的性質に關連して特に重要なものは、酸性及び塩基性の性質である。一般に、無機酸化物の多くが固体酸や固体塩基の性質を示すことは良く知られており、また無機酸化物単独ではこのような酸性又は塩基性を示さない場合であつても、この無機酸化物に他の無機酸化物を混合することによつて発現されることも知られている。さらに、同一の組成を有する複合化合物であつても、その複合化合物の調製法の相違によりこのような性質が異つてくることも、よく知られている。例えば、シリカーアルミナの場合、同一原料を用いて、沈着法、ゲル混合法あるいは共沈法のような異なる製造法を用いて製造すると、得られた

(5)

—30—

や触媒寿命を左右する重要な因子であり、比表面積、細孔径、細孔形状及び細孔容積を包含する。通常、触媒反応においては、比表面積は大きい程反応に關与する活性点の数を増し、高活性を与える。細孔径は反応に關与する分子が触媒細孔内の活性点へ拡散して行くための通路を与え、その細孔径が大きい程反応分子の触媒細孔内への拡散は容易になる。しかしながら、細孔径が大きくなりすぎると、比表面積が低下し、触媒の反応活性が低下する。したがつて、細孔径はこれらのことを見て、最適範囲に調節することが重要である。また、細孔の形状については、迷宮度の小さな均一でストレートな形状のものの方がよく、反応分子が拡散して行く通路形状において、入口が狭いインクボトル形、途中がくびれているひょうたん形、曲りくねつている蛇行形などは触媒の反応活性を低下させるので好ましくない。細孔容積は、直接触媒活性を支配するものではないが、余りにも大きな場合、反応容器内への触媒充填密度が低下するので総合活性を低下させてしまうので好ましくない。しかしながら、反応の進行に伴つて触

(4)

シリカーアルミナの酸性度、酸強度分布等は異つてしまふ。無機酸化物におけるこれらの化学的性質は、触媒の活性、選択性、寿命などの性能に影響を与える重要な因子となることから、対象反応に關連して適正に制御することが必要であり、この目的のためには、通常化学的性質を大巾に変化し得る点で、2成分以上の化合物を複合化することが有効であるが、この場合には、そのためどのような複合化法を採用するかが重要になる。

従来、触媒担体に用いる多孔質無機酸化物の製造方法は、多孔質無機酸化物を生成する先駆物質である種子となる結晶粒子を生成し、この結晶粒子を成長させ、これらをゾルあるいはゲル状物質とした後、洗浄、脱水成形、乾燥、焼成などの工程になり、目的とする触媒担体を製造しているものが一般的である。この製造操作において前述の物理的性質及び化学的性質を制御するために重要な工程はゾルあるいはゲル状物質を得る工程と脱水あるいは乾燥する工程である。

従来、多孔質無機酸化物を生成する先駆物質である種子となる結晶粒子を生成し、この結晶粒子

(6)

を成長させこれらのゲル状物質を得るゲル化工程における種子となる結晶粒子を生成する方法には、不均一沈殿法、均一沈殿法及び加水分解法などがある。不均一沈殿法は無機化合物を酸あるいはアルカリで中和して種子となる結晶粒子を生成するものであるが、中和時の局部的な濃度の不均一によつて生成する結晶粒子の大きさが不均一になる欠点がある。均一沈殿法は、不均一沈殿法の欠点が解消する方法ではあるが、中和剤として尿素あるいはヘキサメチレンテトラミン等を用い加熱することによつて、これらの中和剤を分解し、結晶粒子を生成させなければならない。また、加水分解法は中和剤を用いることなく無機化合物を加水分解することによつて結晶粒子を生成するものであり、均一な大きさの結晶粒子を得るという観点からは不均一沈殿法と同一の部類に属するものである。

多孔質無機酸化物が2成分以上から構成される場合には、ゲル化工程における種子となる結晶粒子を生成する方法には、沈着法(特公昭47-8045)及び共沈法(特公昭43-25343)などがある。沈

(7)

また逆に大きな粒子の表面では過飽和となるので、結局小さな粒子は溶解し、大きな粒子のみが成長することを利用している。また熟成条件下で均一な結晶粒子が成長するように、pH、温度、時間などを厳密に制御し、また攪拌操作は強攪拌を採用することが必要である。水熱処理による方法は、この熟成を高温、高圧で行うことによつて粒子成長を促進するものであるが、結晶粒子の均一な成長を制御するのが難しいためあまり行われない。また成長原料の添加による方法は、結晶粒子の成長に必要な原料となる化合物を添加して行くことによつて結晶粒子の成長を促進する方法であるが、成長のために添加した原料による新たな結晶粒子の生成が起りやすく、不均一な粒子が成長しやすい欠点がある。また、2成分以上の成分からなる多孔質無機酸化物を製造するためによく行われる方法として、結晶粒子の生成、成長などは前述の種々の方法によつて行い、これらによつて得られたゲル状物質を混合するゲル混合法(特公昭46-5817)がある。この方法は任意の割合で混合した多成分の多孔質無機酸化物を容易に製造し得ると

(9)

着法は、既調製の結晶粒子を良く分散し、この中に添加すべき他の化合物を溶解させ、均一な共存状態下で中和剤を加え結晶粒子の上に新たに他の結晶粒子を沈着させるものであるが、この場合、生成物は表面コーティングされた状態になつて質的に不均一になつてしまつという欠点がある。共沈法は、多孔質無機酸化物を構成する2種以上の化合物を共存状態に溶解し、同時に共沈させる方法である。この方法は質的に均一な結晶粒子が期待できるものの、沈殿条件(pHなど)が物質によつて異なるので真に均一な沈殿物とはならない。

多孔質物質の細孔構造の制御は、一般に、前記の無機化合物の中和や加水分解によつて生成した結晶粒子を成長させることにより行われる。結晶粒子を成長させてゲル状態にする一般的な方法は、熟成、水熱処理、成長原料の添加などである。これらの中で最も一般的な方法は熟成による方法である。これは大きさの異なる結晶粒子が共存する場合に、大きな粒子に比べて表面エネルギーの大きい小粒子の表面では溶解度が大きいため、母液のイオン濃度は小粒子表面では飽和でなくなり、

(8)

いう特徴があるが、生成物の均質性を出すためには混合を十分に行う必要があり、また、細孔構造の制御が困難である。

以上、従来一般に行われている多孔質無機酸化物のゲル化工程における種子となる結晶粒子の生成とその成長方法について述べたが、しかしながら、これらの方法では、平均細孔径が大きく調節された生成物を得る場合、その細孔径の増大に応じて比表面積が必然的に減少してしまうという欠点があり、大きな細孔径の要求される触媒担体の製法としては採用することができない。

従つて、従来、多孔質無機酸化物の比表面積を大きな値に維持し、なおかつ平均的な細孔径を大きく調節するための種々な方法が提案されている。これらの方法の原理は、多孔性無機酸化物を構成する結晶粒子の成長を制御すると共に生成したゲル状物質の乾燥過程における水の表面張力によるゲル状物質のゲル構造の収縮を制御することからなつてゐる。しかし、このような方法では、得られる担体の表面積はほぼ一定になるので平均細孔直径を調節することは細孔容積を調節することに

他ならないことに留意すべきである。

このような方法を例にあげて説明すると、ヒドロゲルの乾燥速度を変化せしめる方法 (J. Polymer Science. vol. 34, p 129)、濃厚ヒドロゲルに剪断力を加える方法 (特開昭 49-31597) などが挙げられるが、これらの方法ではその調節しうる細孔容積の範囲が非常に狭くなるという欠点を有している。また平均細孔直径を比較的大きくし、しかも細孔容積を広い範囲に調節するために、ヒドロゲルにポリエチレングリコール等の水溶性高分子化合物を加える方法 (特開昭 52-104498, 特開昭 52-50637, 特開昭 54-104493) 及びヒドロゲル中の水の一部あるいは大部分をアルコールなどで置換する方法 (特開昭 50-123588, 特開昭 51-4093) がある。前者の方法は乾燥時に働く水の表面張力によるヒドロゲル微粒子の密凝集をその添加量に応じて妨ぎ、細孔容積を変化せしめるものである。後者の方法はアルコールの置換量を変化せしめることにより、水の表面張力を変化せしめ、ヒドロゲル粒子の凝集度を変化させることにより最終的に担体の細孔容積を調節するものである。

(11)

固めて成形する方法 (特開昭 51-55791, 特開昭 54-125192, 特公昭 54-1677, 特公昭 49-37517) も知られているが、これらの方法は、前述の方法と同じく特別な添加物を用いるという欠点があるのみではなく、小細孔と大細孔と共に有するいわゆるダブルピーク型の細孔分布を有する酸化物が得られ易く触媒担体として用いた場合、単一ピーク型の細孔分布を有するものに比べ、しばしば活性が低くなるという欠点をもつ。

以上、従来の調節された細孔構造をもつ多孔質無機酸化物の製造方法について述べたが、これらの方法は夫々前述したような欠点を有し、未だ満足すべきものということができなかつた。

本発明者らは、触媒担体に適した調節された細孔構造をもつ無機酸化物の製造技術に関する前記したような不満足な事情を考慮し、特別な添加物例えば従来法で見られる凝集防止剤などを用いず、しかも特に複雑な製造工程を経ないで、多孔質無機酸化物を容易に製造し得る方法を開発すべく綿密研究を続け、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明によれば、

(13)

両者の方針は最終的に凝集防止剤を焼燃除去しなければならぬために経済的に好ましくなく、また焼成時の燃焼に際して引き起される表面積の低下を防ぐことも難しい。後者の方法ではアルコールの回収装置を必要とする上に、この方法で製造した酸化物は耐水性に劣り、含水すると破損され易い欠点を有する。

また、水と非水和性であつて、水との共沸混合物を形成する溶媒例えばベンゼン、トルエン、キシレン、酢酸エチルなどで結晶粒子の表面水酸基と強く結合している水を置換して、脱水過程に於けるゲル構造の収縮を防ぐ方法 (特公昭 49-8800) もあるが、一部に回収できない溶媒を多量に要し高価になるという欠点がある。

水の表面張力の影響を除去する方法として、細孔内の水を凍結状態に保ち、真空乾燥する方法 (特公昭 49-10596) もある。この方法は著しい低温 (-160°C以下) と著しい高真空中を備えるための高価な装置を必要とする欠点がある。また、これらの方法とは異なり、粉末無機酸化物をそのまま又はそのキセロゲルとして特別の結合剤や接着剤で

(12)

ヒドロゾル形成物質を原料とし、これから多孔質無機酸化物を製造する方法において、

- (a) ヒドロゲル形成物質からそのヒドロゲルを得る工程
- (b) 該ヒドロゲルのpHを、ヒドロゲル溶解領域とヒドロゲル沈殿領域との間を交互に変動させると共に、ヒドロゲル溶解領域及びヒドロゲル沈殿領域の少なくとも一方の領域へのpH変動に際して、ヒドロゲル形成物質を添加し、最終的に結晶成長し、疎凝聚集体を形成したヒドロゲルを得る工程、
- (c) ヒドロゲルを乾燥してキセロゲルにした後、焼成して無機酸化物に変換する工程

を含むことを特徴とする多孔質無機酸化物の製造方法が提供される。

多孔質無機酸化物を、その先駆物質であるヒドロゲルを乾燥してキセロゲル化し、そして焼成により無機酸化物に変換することによつて製造する場合、生成無機酸化物内部に形成される細孔構造は、次の3種の空隙から構成される。

- (1) 結晶粒子の結晶水や結合水が気化脱離した跡に

- 生じる空隙。
- (2)成長した結晶粒子間の空隙。
- (3)成長した結晶粒子が凝集した凝集粒子間の空隙、すなわち、結晶粒子が凝集状態が変化した粒子相互の凝集が1次だけではなく、2次、3次と高次凝集することによつて生ずる空隙。
- これらの空隙のうち、(1)の空隙によつて形成される微細孔は、細孔構造を自由に調節するための手段としては不適当であり、(2)及び(3)の空隙がその細孔構造の調節手段となる。本発明では、これらの(2)及び(3)の空隙を調節するために、ヒドロゲルの成長過程において、ヒドロゲル形成物質の供給を行なながら、ヒドロゲルのスラリーの叫をヒドロゲル溶解領域とヒドロゲル沈殿領域との間を、交互に変動させることにより、ヒドロゲル結晶粒子の大きさ、形状、分布及びヒドロゲルの凝集状態（結晶粒子の接触点の数や接触点での結合の強さなど）を制御するものである。
- 本発明の特徴を簡単に言えば、所望する任意組成の調節された細孔構造をもつ多孔質無機酸化物を簡単な操作でしかも特別な物質を使用しないで
- (15)
- るので他の方法に比べ結晶粒子の成長が著しく促進される。
- という利点が得られる。また、沈殿領域及び溶解領域に交互に保持する操作を複数回繰り返すことから、
- (5)均一沈殿法に近づいた沈殿操作ができる、
 (6)複数回に亘つてヒドロゲル粒子の成長に必要な化合物の添加が行えるのでその添加量や添加パターンを制御することによつて細孔構造の微調節が容易に行える、
 (7)更に成長したヒドロゲル粒子の凝集状態も微調節できることから細孔構造の調節が容易に行える、
 (8)ヒドロゲル粒子の凝集状態を調節することができるから、添加物等の他の化合物を用いることなく容易にヒドロゲルの乾燥時の収縮を制御できる、
 (9)ヒドロゲル粒子の凝集状態を調節することができるから物理的な強度も大きくすることができます、
 (10)熟成等の工程に於いては、最終的に添加した化

- 製造できるといふところにあるが、具体的に本発明方法の特徴を示すと次の通りである。即ち、本発明によれば、
- (1)種子となるヒドロゲル粒子に任意の種々の形状、大きさ、組成をもつものが使用できるので所望の細孔構造及び組成をもつ多孔質無機酸化物を得やすい、
- という利点があり、また本発明の場合、ヒドロゲルスラリーを強制的にヒドロゲル粒子の沈殿（成長）領域及び溶解領域に交互に保持することから、溶解領域に於いては
- (2)ヒドロゲルスラリーの粘度が低下し、添加した化合物が容易に均一に分散する、
 (3)更に、通常ヒドロゲル粒子の成長領域で徐々に起るヒドロゲル微粒子の溶解の速度が大巾に促進され、安定なある程度の大きさに揃つた均一なヒドロゲル粒子が生成される整粒効果がある、という利点が得られ、一方沈殿領域に於いては
- (4)添加された化合物及び溶解領域で溶解されたヒドロゲル粒子が、上記の均一な大きさに揃つたヒドロゲル粒子に強制的にかつ迅速に吸着され合物から生成した不均一な粒子のみを無くす為に熟成を行う事から熟成時間が短かくて良くなる、
- (5)種々の化合物について容易にこの製造方法が適用でき所望する組成をもつ種々の多孔質無機酸化物が容易に得られる、
- (6)全体としての操作が非常に簡単で特別な物質あるいは装置を用いないから非常に経済的である、などの数多くの利点を得ることができる。
- 以上、本発明に於ける多孔質無機酸化物の製造方法に関する特徴を述べたが、更に具体的に本発明に於ける多孔質無機酸化物の製造方法を述べる。
- 本発明の多孔質無機酸化物製造において、ヒドロゲル形成のために用いる出発原料は、周期律表第Ⅱ、Ⅲ及びⅣ族の元素の中から選ばれる元素又はその化合物である。本発明の多孔質無機酸化物製造に特に好ましく用いられる出発原料は、ⅡA族元素に関しては、マグネシウム、ⅢA族元素に関しては、ホウ素又はアルミニウム、ⅣA族元素に関しては、チタン又はジルコニウムからなるものである。
- (16)

本発明の無機酸化物の製造に特に好ましく用いられる出発原料は、Ⅱ A族元素に関しては、マグネシウム、Ⅲ A族元素に関しては、ホウ素又はアルミニウム、Ⅳ A族元素に関しては、チタン又はジルコニウムからなるものである。

本発明の多孔質無機酸化物の製造に好ましく用いられるヒドロゲル形成物質を具体的に例示するところ次の通りである。

Ⅱ A族元素のマグネシウム原料に関しては、例えば、水酸化マグネシウム [$Mg(OH)_2$]、酸化マグネシウム (MgO)、炭酸マグネシウム ($MgCO_3$, $MgCO_3 \cdot 3H_2O$)、硝酸マグネシウム [$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$]、塩化マグネシウム ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)、硫酸マグネシウム ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) 等がある。

Ⅲ A族元素のホウ素原料に関しては、例えば、ホウ酸 (H_3BO_3)、ホウ酸アンモニウム ($NH_4B_5O_9 \cdot 4H_2O$)、ホウ酸ソーダ ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)、過ホウ酸ナトリウム ($NaBO_3 \cdot 4H_2O$) 等が使用できる。また、Ⅲ A族元素のアルミニウムに関しては、例えば、金属アルミニウム (Al)、塩化アルミニウム ($AlCl_3$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$)、硝酸アルミニウム

(19)

[$Na_2O \cdot XSiO_2 \cdot YH_2O$ ($X = 1 \sim 4$)] 四塩化ケイ素 ($SiCl_4$)、ケイ酸エステル [$Si(OCH_3)_4$, $Si(OC_2H_5)_4$] 等がある。特に好ましくは、コロイダルシリカ ($SiO_2 \cdot XH_2O$)、ケイ酸ソーダ ($Na_2O \cdot XSiO_2 \cdot YH_2O$ ($X = 1 \sim 4$)) である。

Ⅳ B族元素のチタン原料に関しては、例えば、オルトチタン酸 (H_4TiO_4)、メタチタン酸 (H_2TiO_3)、酸化チタン (TiO_2)、塩化チタン ($TiCl_3$, $TiCl_4$)、硫酸チタン ($Ti_2(SO_4)_3$, $Ti(SO_4)_2$)、酸化硫酸チタン ($TiOSO_4$)、臭化チタン ($TiBr_4$)、弗化チタン (TiF_3 , TiF_4)、チタン酸エステル [$Ti(O \cdot CH(CH_3)_2)_4$] 等が使用できる。また、Ⅴ B族元素のジルコニウム原料には例えば、塩化ジルコニル ($ZrCl_2O \cdot 8H_2O$)、水酸化ジルコニル [$ZrO(OH)_2$]、硫酸ジルコニル [$ZrO(SO_4)$]、硫酸ジルコニルナトリウム [$ZrO(SO_4) \cdot Na_2SO_4$]、炭酸ジルコニル [$ZrO(CO_3)$]、炭酸ジルコニルアンモニウム [$(NH_4)_2ZrO(CO_3)_2$]、硝酸ジルコニル [$ZrO(NO_3)_2$]、酢酸ジルコニル [$ZrO(C_2H_3O_2)_2$]、酢酸ジルコニルアンモニウム [$(NH_4)_2ZrO(C_2H_3O_2)_3$]、リン酸ジルコニル

(21)

[$Al_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4) \cdot 18H_2O$]、ポリ塩化アルミニウム [$(Al_2(OH)_nCl_{6-n})_m$ ($1 < n < 5$, $m < 10$)]、アンモニウムミヨウバン [$(NH_4)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$]、アルミニン酸ソーダ ($NaAlO_2$)、アルミニン酸カリ ($KAlO_2$)、アルミニウムイソブロボキシド [$Al[OCH(CH_3)_2]_3$]、アルミニウムエトキシド [$Al(OC_2H_5)_3$]、アルミニウム・テープトキシド [$Al[OC(CH_3)_3]_3$]、水酸化アルミニウム [$Al(OH)_3$] 等がある。特に好ましくは、アルミニウム塩、例えば、塩化アルミニウム ($AlCl_3$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$)、硝酸アルミニウム [$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$]、硫酸アルミニウム [$Al_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$]、アルミニン酸塩、例えばアルミニン酸ソーダ ($NaAlO_2$)、及び水酸化アルミニウム [$Al(OH)_3$] 等である。

Ⅳ A族元素のケイ素原料に関しては、酸化ケイ素すなわち無水ケイ酸の超微粒子をコロイド溶液としたコロイダルシリカ ($SiO_2 \cdot XH_2O$) あるいは超微粒子状無水シリカ (SiO_2)、ケイ酸ソーダ

(20)

[$ZrO(HPO_4)_2$]、四塩化ジルコニウム ($ZrCl_4$)、ケイ酸ジルコニウム ($ZrSiO_4$)、酸化ジルコニウム (ZrO_2) 等がある。

本発明の多孔質無機酸化物の製造に好ましく用いるヒドロゲル形成物質は、最終的に、次のような多孔質無機酸化物担体を与えるものである。

アルミナ、シリカ、マグネシア、チタニア、ボリヤ、ジルコニア、シリカ-アルミナ、シリカ-マグネシア、シリカ-チタニア、シリカ-ジルコニア、アルミナ-マグネシア、アルミナ-チタニア、アルミナ-ボリヤ及びアルミナ-ジルコニア。

次に、本発明の多孔質無機酸化物の製造について更に詳細に述べる。

(1)種子ヒドロゲルスラリーの生成

本発明において、種子ヒドロゲルスラリーは、前述した周期律表第Ⅱ、Ⅲ及びⅣ族の元素の中から選ばれる元素又はその化合物（以下、ヒドロゲル形成物質と定義される）を1種又は2種以上用いて形成される。ヒドロゲルスラリー中に含まれる粒子（ヒドロゲル粒子）は、後続のヒドロゲル成長工程において、ヒドロゲル形成物質を添加し

てヒドロゲル粒子を成長させる場合の種子として作用するもので、ヒドロゲルスラリー中には通常水酸化物の形で存在する。この種子ヒドロゲルスラリーは、一般に、従来公知の方法に従つて製造される。すなわち、不均一沈殿法、均一沈殿法、共沈法、イオン交換法、加水分解法及び金属溶解法などの慣用の方法を採用することができる。この場合、大きな種子ヒドロゲル粒子を得ようとする場合には、これらの方針によつて得られる種子ヒドロゲルスラリーを熟成するか又は水熱処理する。

不均一沈殿法は、ヒドロゲル形成物質を、酸性塩又はアルカリ性塩を含む溶液を中和する方法である。例えば、硝酸塩や硫酸塩の溶液に中和剤としてアンモニア、水酸化ナトリウムなどを攪拌しながら添加するか、あるいはアルカリ金属塩やアンモニウム塩の溶液に中和剤として塩酸や硫酸を加えて中和し、それらの酸性塩又はアルカリ性塩を水酸化物に変換する。この不均一沈殿法の具体例には、例えば、硝酸アルミニウム、硝酸マグネシウム及び又は硫酸チタンを含む溶液に、中和剤

(23)

ヒドロゲル形成物質と、アルカリ性を示す1つ以上のヒドロゲル形成物質を混合して中和させることによつてヒドロゲルスラリーを得る方法である。この方法の具体例には、例えば、硝酸アルミニウムと硝酸マグネシウムが共存する混合溶液に中和剤として水酸化ナトリウムを攪拌しながら添加し、アルミナヒドロゲルとマグネシアヒドロゲルの共沈ヒドロゲルスラリーを生成させる方法、及びアルミニ酸ナトリウム溶液に硝酸マグネシウム溶液を攪拌しながら添加して中和し、アルミナヒドロゲルとマグネシアヒドロゲルの共沈ヒドロゲルスラリーを生成する方法が含まれる。

イオン交換法は、ヒドロゲル形成物質の溶液中に共存する陽イオン又は陰イオンをイオン交換樹脂を用いることによつてイオン交換し、コロイド状のゲルを生成する方法である。この方法の具体例には、例えば、ケイ酸ソーダの希釈溶液を陽イオン交換樹脂に通して陽イオンを交換した後、生成溶液を加温することによつて、その中に含まれるシリカ粒子を重合しコロイド状のシリカゲルを生成する方法である。市販のコロイダルシリカあ

(25)

として、アンモニア又は水酸化ナトリウムを攪拌しながら添加し、アルミナ、マグネシア及び/又はチタニアのヒドロゲルスラリーを形成させる方法を含む。

均一沈殿法は、原理的には前記不均一沈殿法と同じであるが、中和時の中和剤濃度を均一に保ち、沈殿を均一に行わせる点で異なる。例えば、ヒドロゲル形成物質を酸性塩の形で含む溶液から均一沈殿を行う場合、中和剤として、尿素、ヘキサメチレンテトラミンなどのアンモニア放出性物質を用いる。この均一沈殿法の具体例には、例えば、硝酸アルミニウム、硝酸マグネシウム及び/又は硫酸チタンを含む溶液に、必要量の尿素を溶解し、この混合溶液を攪拌しながら徐々に加熱し、中和剤を徐々に分解してアンモニアを放出させ、この放出アンモニアによつてこれらの金属塩を徐々に中和してアルミナヒドロゲルに変換させる方法を含む。

共沈法は、酸性又はアルカリ性を示す2つ以上のヒドロゲル形成物質を共存状態において同時に中和するか、あるいは酸性を示す1つ以上のヒド

(24)

リーアルミニウムといわれるものは通常、これらの方針によつて製造されたものである。

加水分解法は、加水分解性ヒドロゲル形成物質に水を添加することによつて加水分解反応を起させヒドロゲルスラリーを生成させる方法である。この方法の具体例には、例えば、水に攪拌しながら四塩化チタンあるいはアルミニウムイソプロポキシドのアルコール溶液を徐々に添加し、加水分解反応を起させアルミナ又はチタニアのヒドロゲルスラリーを生成する方法が含まれる。

金属溶解法は、金属の溶解によつて形成されるアルカリ性物質を、酸性のヒドロゲル形成物質の中和剤として用いる方法である。この方法の具体例には、例えば、硝酸アルミニウム溶液を沸騰状態に保持し、この溶液中に金属アルミニウム粉末を徐々に添加し、溶解させることによつて、塩基性の水酸化アルミニウムを生成する方法が含まれる。

前記したように、種子ヒドロゲルは種々の方法で製造することができ、このようなヒドロゲルスラリーの製造法は当業者には熟知されている。ま

た、このようにして得られたヒドロゲルスラリーは、適當な変性処理、例えば、熟成処理又は水熱処理を施すことによつて、ヒドロゲル粒子の性質、ヒドロゲル粒子結晶の大きさ又は結晶形態を変化させることができる。例えば、アルミナヒドロゲルは、熟成により大きくなつた粒子を与える、また加温状態で熟成することにより、擬ペーマイト化の進行した大きな粒子を与える。この擬ペーマイト化したヒドロゲル粒子を更に100～300℃で水熱処理すると、ペーマイト化した結晶形のヒドロゲル粒子を与える。その粒子の大きさは、水熱処理の程度を調節することにより、約50Å～5000Åの範囲に変化させることができるが、実際上の調節は難しい。本発明においてはこの水熱処理を行う場合に、クロム酸イオン、タンクステン酸イオン、又はモリブデン酸イオンをヒドロゾル粒子と共に存させることによつて、ヒドロゾル粒子の結晶成長を制御してもよい。ヒドロゲル粒子がマグネシアヒドロゲルからなる場合、加温状態で数時間熟成することにより、生成時のヒドロゲルよりも水に対して数倍安定なヒドロゲルを得ることが

(27)

°の温度範囲で0.5時間～24時間熟成する方法。チタン塩を含む水溶液を10℃～100℃の温度に保持し、アルカリ性溶液を加えpHを4～11にするか、常温の水の中にチタン塩あるいはチタン塩を含む水溶液を徐々に添加しチタン塩を加水分解することにより、チタニアヒドロゲルスラリーを生成せしめるか、あるいはそのスラリーを更に温度50℃～100℃の範囲で0.5時間～24時間熟成する方法。

ジルコニウム塩を含む水溶液を10℃～100℃の温度に保持し、該水溶液にアルカリ性溶液を加えpHを4～11にするか、常温の水の中にジルコニウム塩あるいはジルコニウム塩を含む水溶液を徐々に添加し、ジルコニウム塩を加水分解することにより、ジルコニアヒドロゲルスラリーを生成せしめるか、あるいはそのスラリーを更に、温度50℃～100℃の範囲で0.5時間～24時間熟成する方法。

酸性のマグネシウム塩を含む水溶液を10℃～100℃の温度に保持し、該水溶液にアルカリ性溶液を加え、pHを6～11にし、マグネシアヒドロ

(29)

できる。チタニアヒドロゲル粒子は、煮沸状態で1時間以上熟成すると、結晶形はα型からδ型に変化する。

本発明の方法において、好みしい種子ヒドロゲルスラリーの製造方法は次の通りである。

アルミニウム塩を含む水溶液を室温以上の温度に保持し、該溶液に酸性あるいはアルカリ性溶液を加えてpH 6～11に調節し、種子となるアルミナヒドロゲルスラリーを生成せしめるか、あるいはそのスラリーをさらに室温以上で0.5時間～24時間熟成する方法。

アルミニウム塩を含む水溶液又はアルミニウム塩を中和し、得られた水酸化アルミニウムを約100℃～300℃の温度範囲で約30分～24時間水熱処理するか、あるいは、この水熱処理に際し、更にクロム酸イオン、タンクステン酸イオン、モリブデン酸イオンのいずれかを添加する方法。

シリカ濃度が1～8重量%のケイ酸ソーダ水溶液を10～70℃の温度に保持し、酸を加えpHを6～10にしてシリカヒドロゲルスラリーを生成せしめるか、あるいはそのスラリーを更に10℃～100

(28)

ゲルスラリーを生成せしめるか、あるいはそのスラリーを、更に温度50℃～100℃の範囲で0.5時間～24時間熟成する方法。

前記したように、種子ヒドロゲルスラリーを製造する場合、その製法及び生成ヒドロゲルの変性処理には種々の方法があるが、これらの種子ヒドロゲルスラリーの製造に関する事項は当業者に熟知されていることであつて、本発明の方法は、これらのことによつて限定されるものではないことに留意すべきである。この種子ヒドロゲルスラリーの製造は、出発原料として用いるヒドロゲル形成物質の種類及び目的とする製品の物性に応じて適当に行えよ。また、場合によつては、市販のヒドロゾルをそのまま適用することもできる。

このヒドロゲルスラリーの濃度は特に限定されず、全体が攪拌可能な範囲にあればよく、通常は10重量%以下、殊に0.1～5重量%程度である。



(2) 種子ヒドロゲルの均一成長

本発明の方法は、この種子ヒドロゲルの均一成長工程と不均一な微小ヒドロゲル粒子の溶解工程を含むことにその大きな特徴があり、この工程の採用により本発明で目的とする物性を有する多孔質無機酸化物の工業的製造を可能にする。

この工程においては、前記で得た種子ヒドロゲルのpHを、ヒドロゲル溶解領域と、ヒドロゲル沈殿領域との間を交互に変動させると共に、ヒドロゲル溶解領域及び／又はヒドロゲル沈殿溶液に変動させる際には、前記したヒドロゲル形成物質あるいはpH調節剤を単独又は混合物の形で添加し、最終的にヒドロゲル粒子の大きさが均一に成長し、疎凝集体を形成したヒドロゲルの沈殿を得る。本明細書でいうヒドロゲル沈殿領域とは、ヒドロゲル粒子の成長及び凝集を生起させ得る範囲のpH領域をいい、ヒドロゲル溶解領域とは、微細粒子のヒドロゲルを可溶化し得る範囲のpH領域をいう。従つて、ヒドロゲル沈殿領域においては、溶解領域で溶解した微細なヒドロゲル粒子が大きなヒドロゲル粒子に迅速に吸収されてより大きな粒子の結晶へ成長し、一方、ヒドロゲル溶解領域において

(31)

は、ヒドロゲルスラリーのpHを高めるpH調節剤として用いられる。そして、ヒドロゲル形成物質が中性の場合、あるいはヒドロゲル形成物質単独では満足すべきヒドロゲルスラリーのpH調節を行なうことが困難な場合には、他の適当な酸性又はアルカリ性物質をpH調節剤として用いる。この場合の酸性物質としては、有機酸及び無機酸及び酸性塩のいずれも適用することができ、その具体例としては、硝酸(HNO₃)、塩酸(HCl)、硫酸(H₂SO₄)、炭酸(H₂CO₃)、ギ酸(HCOOH)、酢酸(CH₃COOH)などが挙げられ、アルカリ性物質としては、アルカリあるいはアルカリ性塩のアンモニア(NH₃)、水酸化ナトリウム(NaOH)、水酸化カリウム(KOH)、炭酸ナトリウム(Na₂CO₃・Na₂CO₃・H₂O, Na₂CO₃・7H₂O, Na₂CO₃・10H₂O)、炭酸カリウム(K₂CO₃, K₂CO₃・1.5H₂O)、炭酸水素ナトリウム(NaHCO₃)、炭酸水素カリウム(K₂HCO₃)、炭酸水素ナトリウムカリウム(KNaCO₃・6H₂O)、アルミニ酸ソーダ(NaAlO₂)などが挙げられる。

従つて、pH変動のために用いられるpH調節剤の組合せは、酸性又はアルカリ性ヒドロゲル形成物

(33)

では、存在する微細なヒドロゲル粒子が溶解され、ある程度の大きさに成長したヒドロゲル粒子のみが存在するようになる。本発明においては、ヒドロゲルスラリーに対して、ヒドロゲル形成物質の供給を行いながら、このようなヒドロゲルスラリーのpH変動を繰返し行うことによつて、最終的に粒子の大きさが均一化された疎凝集体のヒドロゲル粒子の沈殿を得る。要するに、このヒドロゲルスラリーのpHをヒドロゲル沈殿領域とヒドロゲル溶解領域との間を交互にまた繰返し変動させることは、種子ヒドロゲルの均一寸法の凝集体への成長を行なわせること、即ち、ヒドロゲル粒子の整粒効果を示すものである。

ヒドロゲル pH のヒドロゲルの溶解又は沈殿領域への変動は、pH調節剤を用いて行う。このpH調節剤としては、ヒドロゲル形成物質それ自体を用いるのが有利である。即ち、ヒドロゲル形成物質が酸性の場合は、この酸性ヒドロゲル形成物質はヒドロゲルスラリーのpHを低めるpH調節剤として用いられ、一方、ヒドロゲル形成物質がアルカリ性の場合は、このアルカリ性ヒドロゲル形成物質

(32)

質の組合せ、酸性ヒドロゲル形成物質とアルカリ性物質の組合せ、アルカリ性ヒドロゲル形成物質と酸性物質との組合せなどがあり、目的とするゲルに応じて適宜選択すればよい。ヒドロゲル形成物質の添加はpH調節剤と同時あるいは、pH調節剤の添加前又は添加後に行なうことができる。

本発明においては、種子ヒドロゲルから最終的に所要の均一の大きさの疎集合体に結晶成長したヒドロゲルを得るために、ヒドロゲルスラリーのpHを沈殿領域から溶解領域に変動させた後、再び沈殿領域に変動させるという。ヒドロゲルの周期的なpHの変動を繰返し行う操作を含み、この繰返し回数によつて触媒の細孔構造が制御される。この繰返し回数は、1回以上、通常2～50回の範囲である。ヒドロゲル形成物質は、この繰返し回数に応じて分割されて、ヒドロゲルスラリーのpHを沈殿領域及び／又は溶解領域に変動させる際に添加される。1回当たりに添加されるヒドロゲル形成物質の量は、全添加操作を通じて、反応槽内容物の均一な攪拌状態が保持され、均一なヒドロゲル粒子濃度が得られるよう範囲である。ヒドロ

—37—

(34)

ゲル粒子濃度が高くなりすぎると、ヒドロゲルスラリーの均一攪拌が困難になり、ヒドロゲル粒子の濃度分布が生じ、ヒドロゲル粒子の均一成長が阻害されるようになるので好ましくない。一般には、1回当たりに添加されるヒドロゲル形成物質の量は、酸化物として計算して、ヒドロゲルスラリーに含まれる酸化物として計算されたヒドロゲルに対して、2～200モル%であり、その全添加量は、最終ヒドロゲルスラリー中のヒドロゲル粒子濃度が、酸化物として計算して、約1～10重量%の範囲になるような量である。各pH変動回毎に添加するヒドロゲル形成物質量は、できるだけ同量であることが望ましいが、必ずしも各変動回毎に同量にする必要はなく、通常、各回当たりの平均添加量に対し $\frac{1}{4} \sim 4$ 倍の範囲で変動させることができ。ヒドロゲル形成物質は、ヒドロゲル中に容易に溶解し得る形で添加され、例えば微粉末状あるいは酸性又はアルカリ性の溶液の形で添加される。水溶液として添加する場合、そのヒドロゲル形成物質の濃度は、酸化物として計算して、0.05～5重量%、好ましくは0.1～3重量%である。

(35)

カリ性の場合は、pHの値が大きい程保持時間は短かくする必要がある。例えば、アルミナヒドロゲルの場合は、pHが5～2の範囲で、保持時間は約1分～30分の間である。粒子の大きさの不均一な大きさのヒドロゲルを用いて多孔質無機酸化物を製造した場合、焼成過程で微細な粒子の焼結による比表面積の低下が起り、かつ、微細な細孔を多くもつものになり、触媒用の担体としては不適なものとなる。この溶解領域にヒドロゲルスラリーを保持することによつてヒドロゲル粒子は均一なものに整粒される。

ヒドロゲルスラリーをpH変動後沈殿領域に保持する時間は、溶解領域で添加したヒドロゲル形成物質と溶解した微細なヒドロゲル粒子とが、沈殿領域において均一な大きさになつたヒドロゲル粒子に吸収され、新たなヒドロゲル粒子の結晶成長が起るために十分な時間及び成長した結晶粒子が安定な形に落着くまでの時間を合せたものである。通常、この時間は、溶解領域に保持する時間よりも長く、約1分～10時間の範囲である。この保持時間は、アルミナの場合、pH 9～11の範囲で

(37)

種子ヒドロゲル粒子の成長反応は、攪拌条件下で行われるが、この場合の攪拌は、ヒドロゲル粒子の均一な成長が達成されるように、及び微粒子状ヒドロゲルが大きなヒドロゲル粒子に吸収されないでヒドロゲルスラリー中に残存することを防止するために、反応槽においてできるだけ均一なヒドロゲル粒子濃度分布が得られるように行う。この目的的ためには、攪拌をできるだけ迅速に行う。ヒドロゲルスラリーを溶解領域に保持する時間は、添加されたヒドロゲル形成物質から生じた新しい微細なヒドロゲルを十分に溶解し、均一な大きさのヒドロゲルが生成するのに十分な時間である。ヒドロゲルスラリーを溶解領域に不需要に長時間保持すると、必要以上にヒドロゲル粒子を溶解しヒドロゲル粒子の結晶成長を著しく阻害することになる。この保持時間は溶解領域のpHの値とヒドロゲルの種類に密接な関係があり、ヒドロゲル粒子の種類と溶解領域のpHに見合つた適切な時間をとる必要がある。この保持時間は、通常、pH変動後、約1分～60分の範囲であり、溶解領域のpHが酸性の場合は、pHの値が小さい程、アル

(36)

約1分～10時間の間であり、シリカアルミナの場合はpH 6～11の範囲で約1分～10時間の範囲である。

ヒドロゲルスラリーのpHは、前記から明らかのように、ヒドロゲルスラリーを溶解領域又は沈殿領域に保持するための一手段となるものであつて、その大小によつてヒドロゲル粒子の溶解及び沈殿の速度が非常に大きく左右される。またこのpHは沈殿領域においては成長するヒドロゲル粒子の結晶形態をも左右する場合もあるので非常に重要な因子である。このpH範囲は、ヒドロゲル形成物質の原料の種類、pH調節剤の種類及びこれらの組合せ、ヒドロゲルスラリーのヒドロゲル粒子の種類、結晶形態、濃度、温度、及び共存塩の種類あるいはその有無等によつて異なるが、一般的には、pH 7±5の範囲が沈殿領域で、それ以外の酸あるいはアルカリ性領域が溶解領域であるといえる。種々のヒドロゲルに関して、この沈殿領域及び溶解領域に関する代表的なpHを示すと、アルミナヒドロゲルの場合はpH 6～11が沈殿領域で、pH 5以下が溶解領域となる。シリカヒドロゲルの場合は

—38—

(38)

pH 9 以下は沈殿領域で、pH 9 以上は溶解領域である。チタニアヒドロゲルの場合はpH 1 以下が溶解領域で、pH 1 以上が沈殿領域である。マグネシアヒドロゲルの場合は、pH 9 未満が溶解領域で、pH 9 以上が沈殿領域である。また、ジルコニアヒドロゲルの場合は、pH 2 未満が溶解領域で、pH 2 以上が沈殿領域である。またシリカーアルミナ、マグネシアーアルミナ、シリカーマグネシア、アルミナーチタニアのような複合酸化物のヒドロゲルに関しては、ヒドロゲル溶解領域及びヒドロゲル沈殿領域を形成するpH領域は、その組成によつてそれを構成する各成分の示すものとは幾分異なるようになるが、このようなpH領域は簡単な予備実験により容易に定めることができる。あるいはまた一方の成分の溶解領域及び沈殿領域の変動を生起せしめるだけでもよい。複合酸化物のヒドロゲルを形成する場合、種子ヒドロゲルとしては、目的の複合酸化物を構成する各元素を含むヒドロゲル形成物質の混合物から形成された混合ヒドロゲルを用いるかあるいはこの混合ヒドロゲルのうちの一方の成分のヒドロゲルを用い、適当な方法に

(39)

沈殿領域においてはpHと同様に成長するヒドロゲル粒子の結晶形態にも影響を与える。この温度とヒドロゲル粒子の結晶形態との関係を示すと、アルミナヒドロゲルの場合は、室温では無定形の水酸化アルミニウムを与える。50°C以上では擬ペーマイトを与える。シリカーアルミナヒドロゲルの場合は室温附近では無定形である。マグネシアヒドロゲルの場合には50°C以上では水に安定な水酸化マグネシウムとなる。チタニアヒドロゲルの場合には80°C以上においてβ-チタン酸を生じる。

ヒドロゲル形成物質の添加量及び周期的なpH変動繰り返し回数は、最終的に得られる多孔質無機酸化物の細孔構造を正確に制御するための非常に重要な因子である。ヒドロゲル形成物質を添加する1回当たりの量はヒドロゲルスラリーのpHを溶解領域又は沈殿領域に移行させるに十分な量が望ましいが、不足する場合は必要に応じてpH調節剤としてヒドロゲル形成物質を含まない前記酸性物質又はアルカリ性物質を添加する。この添加量の多少はヒドロゲル粒子の結晶成長を直接的に左右する

(41)

より混合ヒドロゲルを形成させる。例えば、シリカーアルミナヒドロゲルを得る場合、ケイ素とアルミニウムを含む混合ヒドロゲルスラリーを種子ヒドロゲルとして用い、このヒドロゲルスラリーに、ケイ素とアルミニウムを含む混合ヒドロゲル形成物質を含む酸性pH調節剤と、適當なアルカリ性pH調節剤とを交互に添加して混合ヒドロゲルを得ることができるし、また種子ヒドロゲルとして一方の成分であるアルミニウムを含むヒドロゲルスラリーを用い、これにアルミナヒドロゲル形成物質を含む酸性pH調節剤と、シリカヒドロゲル形成物質を含むアルカリ性pH調節剤を交互に添加して混合ヒドロゲルを得ることもできる。更に、これとは逆の方法により、シリカヒドロゲルスラリーを種子ヒドロゲルとして用い、同様にして混合ヒドロゲルを得ることができる。他の複合酸化物に関しても同様の方法により、目的とするヒドロゲルを得ることができる。

ヒドロゲルの温度は、ヒドロゲル粒子の溶解速度及び生成速度に影響を与える因子である。また

(40)

ものである。添加量が多い場合にはヒドロゲル粒子の結晶成長は促進されるが、成長すべきヒドロゲル粒子に吸着されない新たなる微結晶が生成する恐れがあり、一方、添加量が少ないと場合には、新たなる微結晶の生成の恐れはないがヒドロゲル粒子の結晶成長が非常に遅くなる。一般的には、上記酸化物の細孔構造を細かく制御するためには添加量が少ない方が有効である。従つて、1回当たりの添加量は、前記したような範囲内にするのがよい。

ヒドロゲルスラリー中に共存するイオンの種類及び量も、ヒドロゲル粒子の結晶成長に影響を与えるので、適当に管理するのが望ましい。特に多価の陰イオンは結晶成長の障害要因となりやすいので、その共存量は一定量以下、通常30重量%以下、好ましくは15重量%以下にするのがよい。

pHの繰り返し変動操作が完了し、ヒドロゲルスラリーが最終の沈殿領域に置かれる。このヒドロゲルスラリーは、必要に応じ次の熟成工程で熟成される。

以上、種子ヒドロゲルから所要の均一な大きさ

—39—

(42)

の疎集合体に成長したヒドロゲルを得る方法について詳述したが、前記で示した各操作条件は、ヒドロゲルの種類、所要する無機酸化物の構造に応じて適当に設定される。このような操作条件の設定は、当業者であれば、前記で示した教示を基にして容易に行うことができる範囲のものである。

なお、本願明細書中でいうヒドロゲルとは、多孔質無機酸化物原料として用いたヒドロゲル形成物質、特に周期律表Ⅱ、Ⅲ及びⅣ族の元素の中から選ばれる少なくとも1種の元素の水酸化物粒子が水を分散媒として均一に分散し、水が連続相となつて各粒子が自由に運動できるようになつた分散体をいい、通常、コロイド状の乳白色の液状のヒドロゾルと呼ばれるもの、及び各ヒドロゾル粒子が沈殿して形成されたもので、各ヒドロゾル粒子が凝聚あるいは接觸し合つて自由に運動できなくなつた状態の固体、通常ゲルと呼ばれるものの両方を含む。種子ヒドロゲルとは、本発明方法に於いて、ヒドロゲルを形成させるための種子となるもので、ヒドロゲル粒子の沈殿あるいは溶解領域へのpH変動処理を受けていない、種々のヒド

(43)

前記種子ヒドロゲルの成長工程の最終工程と考慮し得るものであるが、ヒドロゲル沈殿領域にヒドロゲルを一定時間保持することからなり、この熟成処理により、ヒドロゲル粒子の均一化と共にその安定化が達成される。この熟成効果は、攪拌又は加温することによつて高めることができ、特に加温下での熟成は、ヒドロゲル粒子結晶が安定な形に変化される傾向もあるので好ましい。熟成温度は、一般的には室温～100℃の温度であり、100℃以上の温度の熟成は加压下で行う。熟成時間は約30分～24時間の範囲である。このヒドロゲルの熟成は、場合によつては省略することができ、この場合にはヒドロゲルは特別の熟成処理を施さずに次の工程に移す。

(4) ヒドロゲルの洗浄

ヒドロゲルの洗浄は、共存する不要のイオン又は不純物を除去するために必要に応じて採用され、通常、ヒドロゲルの汎過と洗浄を1回又は複数回繰返す。この場合、洗浄液としては、通常、水が用いられる。この洗浄工程においては、触媒毒となる成分や多孔質無機酸化物の強度を低下させる

(45)

ロゲルを言う。すなわち、ゾルあるいはゲル状態でも良くまたこれらを構成するヒドロゲル粒子が小さくともあるいは大きくとも良い、更にはヒドロゲル粒子が凝聚状態で存在していても良い。ヒドロゲル粒子とは、ヒドロゲル及び種子ヒドロゲルがそれぞれの酸化物の微細な結晶、成長した結晶、成長した結晶が凝聚して粒子となつたもの及び凝聚粒子が更に高次凝聚したもの夫々独立した1個の粒子として考えた場合の粒子をいう。スラリーとは製造工程において水とヒドロゲルが共存状態にあるもの全てをいう。ヒドロゲル溶解領域とは、ヒドロゲル形成物質をヒドロゲルスラリーに添加した場合に、その添加ヒドロゲル形成物質が水媒体中に安定に溶解した形で存在し、かつ微細なヒドロゲル粒子を溶解し得るpH領域をいい、一方、ヒドロゲル沈殿領域とは、溶解領域で水媒体中に安定に溶解した形で存在するヒドロゲル形成物質及び溶解した微細なヒドロゲルが安定に存在できなくなり、沈殿を生成するpH領域をいう。

(3) ヒドロゲルの熟成

このヒドロゲルの熟成は必要に応じて採用され、

(44)

成分、例えばナトリウム、鉄、硫酸根などを、それらの弊害が生じない程度までに除去する。このヒドロゲルの洗浄を行う場合、洗浄効果を高めるために、後続の仮焼又は焼成工程で分解除去し得るpH調節剤、例えばアンモニア、硝酸、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウムなどを洗浄液に加えてそのpHを適当範囲に管理し、前記不純物成分に対する洗浄液の溶解性を増大させることもできる。更に、不純物成分に対する洗浄液の溶解性を増大させるために、洗浄液の温度を高めることもできる。この洗浄液の温度を高めることは、水の表面張力を低下させ、汎過速度を高め得ることとなり、その結果、洗浄効率が改善される。ヒドロゲルの洗浄は、不純物成分の含量ができるだけ小さくなるまで行うのが好ましいが、一般的には、不純物成分の含量が、例えば、ナトリウムに関しては、 Na_2O として0.2重量%以下、鉄に関しては、Feとして0.2重量%以下、硫酸根に関しては、 SO_4^{2-} として4重量%以下になるまで洗浄除去するのがよく、また不純物として混入した場合のシリカは、 SiO_2 として2重量%以下になるまで洗浄除去す

—40—

(46)

るのが好ましい。この洗浄は、常圧沪過機、減圧沪過機、加圧沪過機又は遠心分離機などの慣用の洗浄手段を用いて行われる。

(5) ヒドロゲルの固形分含量の調節

ヒドロゲルは、その成形が容易になるように、その固形分含量を約10～80重量%好ましくは約15～65重量%の範囲に調節する。ヒドロゲル中の固形分含量が約10重量%より低くなると、成形物の形の保持が困難になり、一方、固形分含量が約80重量%より高くなると、成形時の成形圧を異常に高くする必要が生じると共に、最終製品として得られる多孔質無機酸化物の細孔構造も悪化されるようになる。ヒドロゲル中の固形分含量の調節は、加熱乾燥、スプレー乾燥、常圧沪過法、減圧沪過法、加圧沪過法、遠心分離法などによつて、所望の固形分含量が得られるまで脱水することにより行われる。

(6) ヒドロゲルの成形

固形分含量が10～80重量%、好ましくは15～65重量%に調節されたヒドロゲルは使用目的に合つ適當な形状に成形される。この場合の成形

(47)

の前にはヒドロゲル成形品の乾燥が行われるが、この乾燥は、室温以上で行われる。このヒドロゲル成形品の乾燥及び仮焼は実際的には、ヒドロゲル成形品を熱風乾燥し、加熱炉に入れて焼成するかあるいはヒドロゲル成形品を加熱炉に入れて、温度100℃から所定の焼成温度に昇温することによつて行われ、その時間は、通常30分～10時間である。

本発明による多孔質無機酸化物の工業的製造は前記した方法によつて有利に行われるものであり、特に本発明方法に於いては前記した特別なヒドロゲル成長工程を採用したことから、多孔質無機酸化物の組成及び細孔構造を容易に制御できるという大きな利点が得られる。

本発明をさらに詳細に説明するため以下に具体例を挙げて説明する。この具体例は本発明を具体的に説明するものであつて、これら具体例によつて本発明が限定されるべきものではない。

なお、本明細書において、引用する「周期律表」は、Webster's 7th New Collegiate Dictionary G & C Merriam Company, Springfield,

(49)

品の形状は、円柱状、中空円筒形、あるいはその断面が非円形、例えば楕円、トリローブ、クオーダルローブなどの多葉状であつてもよい。また、顆粒状成型品であつてもよい。一般に、これらの形状に成形する適切な方法としては、ピストン型の押出成形機やスクリュー型の押出し成形機などにより押出し成形する方法、打錠機やプレスなどを用いてタブレット化する方法などがある他、顆粒状に成形する場合には、例えばブリッキング法、油中滴下法、湿式造粒法などがある。

(7) ヒドロゲル成形品の乾燥及び焼成

所要の形状及び寸法に成形されたヒドロゲル成形品は、乾燥によりキセロゲル化され、焼成により無機酸化物に変換される。この乾燥及び焼成工程によつて安定な多孔質の無機酸化物を得ることができ。安定な無機酸化物を得るには、焼成ができるだけ高温で行うのがよいが、ヒドロゲルの種類によつては焼成によりシントリングや結晶形の変化が予想されるので、適切な条件を選定する。一般的には、焼成は、温度300～1000℃、好ましくは400～800℃で行われる。また、この焼成

(48)

Massachusetts, USA (1965) の p.628 に記載されている周期律である。

また、多孔質酸化物の細孔分布の測定は、マーキュリー・プレッシャー・ボロシメーターモデル70（イタリア国ミラノ市所在のカルロ・エルベ社製）を用い、いわゆる水銀圧入法（詳しくは、E.W.WASHBURN, Proc. Natl. Acad. Sci., 7, p.115 (1921), H.L.RITTER, L.E.DRAKE, Ind. Eng. Chem. Anal., 17, p.782, p.787 (1945), L.C.DRAKE, Ind. Eng. Chem., 41, p.780 (1949), 及び H.P.GRACE, J.Amer. Inst. Chem. Engrs., 2, p.307 (1956) などの文献に記載されている）により求めた。水銀の表面張力は25℃で474 dyne/cmとし、使用接触角は140°とし、絶対水銀圧力を1～2000 kg/cm²まで変化させて測定した。



比較例 1

硝酸アルミニウム水溶液 (Al_2O_3 として 8.0 重量 %) 1000 g を水 7000 g に希釈し、20 ℓ のふた付きホーロー容器に入れ攪拌しながら加温して 95 ℃ にした。この溶液に、水酸化ナトリウム 320 g を水に溶解し 1000 cc の溶液としたものを加え、pH を 1.1 とした後、攪拌しながら 60 分間熟成し、種子アルミナヒドロゲルスラリーを生成した。次に、このスラリーに硝酸アルミニウム水溶液を 2.00 cc/min、水酸化ナトリウム 290 g/ℓ 水溶液 26.2 cc/min の速度でそれ連続的に定量ポンプで注入した。この操作を 90 分続けた。途中 30 分及び 60 分の時点において少量のスラリーを抜き取った。これらのスラリーを口過し、水で良く洗浄して Na を除去したあと圧さく口過し、対応する口過ケーキを得た。各ケーキを 1.0 mmφ 孔のダイスを有する押出し成形機を用いて成形し、80 ℃ の気流中で乾燥したのち 500 ℃ で 3 時間焼成した。得られた酸化物についてその細孔分布を第 1 図に破線で示す。曲線 1' は 30 分、曲線 2' は 60 分及び曲線 3' は 90

(51)

スラリーに対応するものである。これらのスラリーを、比較例と同様にして、口過、圧さく、成形、乾燥、焼成し、得られた酸化物についてその細孔分布を測定した。その結果第 1 図に実線で示す。この第 1 図において、曲線 1 は 2 回、曲線 2 は 4 回及び曲線 3 は 6 回の繰返し操作後のスラリーからそれぞれ形成された酸化物についての結果を示す。

比較例の連続添加法は種子ヒドロゲル粒子の成長に必要な原料を供給していくという点では本発明方法と似ているが、ヒドロゲル粒子が溶解雰囲気にさらされないという点では本発明とは異っている。第 1 図に示した水銀圧入法で測定した細孔分布の結果から、実施例 1においては、細孔容積が、原料添加時間及び原料添加回数の増加に伴って増加し、ヒドロゲル粒子が成長していること、さらに、細孔分布がシャープで均一な大きさの細孔から構成されていることが明らかである。一方、比較例の連続添加法では細孔の分布がブロードで不均一な大きさから細孔が構成されていることがわかる。即ち、これらの結果から、ヒドロゲル溶

分後のスラリーから形成された酸化物についての結果を示す。

実施例 1

硝酸アルミニウム水溶液 (Al_2O_3 として 8.0 重量 %) 1000 g を水 7000 g に希釈し、20 ℓ のふた付きホーロー容器に入れ、攪拌しながら加温して 95 ℃ にした。この溶液に、水酸化ナトリウム 320 g を水に溶解して 1000 cc の溶液としたものを加え、pH 1.1 とした後、攪拌しながら、60 分間熟成して種子アルミナヒドロゲルスラリーを生成した。次に、このスラリーに、95 ℃ にその温度を保ちながら、硝酸アルミニウム水溶液 (Al_2O_3 として 8.0 重量 %) 400 g を加えて pH 4.5 として 5 分間保持した後、水酸化ナトリウム 290 g/ℓ 水溶液を 393 cc 加えて pH 1.1 とし、10 分間保持した。同様の pH 変動操作を 6 回繰返し行うと共にそれぞれ 2 回及び 4 回繰返し操作後のスラリーを抜出した。この場合、2 回、4 回及び 6 回繰返し操作後のスラリーは、アルミニウム添加量及びスラリー保持時間において、比較例における 30 分、60 分及び 90 分操作後の

(52)

解離領域及び沈殿領域にスラリーの pH を変化させることによって、微細なヒドロゲル粒子を溶解領域で溶解してヒドロゲル粒子の大きさを均一に揃わせてヒドロゲルを成長せしめることができると本発明の特徴を充分理解することができる。

以下の実施例 2～7においては、アルミナ以外の代表的な多孔質無機酸化物の例として、チタニア、シリカ、シリカーアルミナ、シリカーマグネシア、アルミナーチタニア、アルミナーマグネシアの製造例を示し、得られた酸化物の細孔分布を示した。これらの結果によても、調節された細孔構造を有する各種の多孔質無機酸化物が製造できることが明らかである。

比較例 2

四塩化チタンを脱イオン水に冷却しながら徐々に溶解し、 TiCl_4 として 500 g/ℓ 濃度の水溶液を調製した。次に、ホーロー容器に脱イオン水 10 ℓ をとり沸騰させ、上記四塩化チタン水溶液 1.5 ℓ を加えた。更に、液温が 95 ℃ であることを確認後、14 重量 % のアンモニア水 2 ℓ を加え種子チタニアヒドロゲルスラリーを得た。次に沸

騰状態にあるこのスラリーに上記四塩化チタン水溶液を150cc/min、アンモニア水を約200cc/minの速度で、pHを7に保持しながら、60分間連続的に加えた。途中、30分目において少量のスラリーを抜き取った。これらのスラリーを夫々沸騰状態で1時間熟成し、その後、これらのスラリーを真空ロ過器によってロ過し、更に脱イオン水によって洗浄し、塩素イオンが硝酸銀水溶液で検出されなくなるまで十分に洗浄し、ロ過ケーキを得た。それぞれのケーキを1.2mmφのダイス孔を有する押出成形機で円柱形に成形し、120℃にて3時間乾燥後、450℃にて1時間焼成した。このものの細孔分布を第2図に破線で示した。曲線1及び曲線2はそれぞれ30分目及び60分目のスラリーから形成された酸化物についての結果を示す。

実施例2

四塩化チタンを脱イオン水に冷却しながら徐々に溶解し、 $TiCl_4$ として500g/l濃度の水溶液を調製した。次に、ホーロー容器に脱イオン水10lをとり沸騰させ、上記四塩化チタン水溶液

(55)

100g/l溶液5lを加え、攪拌しながら50℃に加温した後、20重量%の硫酸溶液を添加してpH4として、5分間保持して種子シリカヒドログルスラリーを生成した。次に、このスラリーに、ケイ酸ソーダ250g/l溶液400ccを加えてpH11として10分間保持し、更に20重量%硫酸溶液を添加してpH4として10分間保持した。この操作繰返し、夫々5回、7回、9回繰返したスラリーについて、比較例と同様な方法でロ過、洗浄、圧さく、成形、乾燥、焼成し、得られた酸化物の細孔分布を測定した。その結果を第3図に示す。第3図において、曲線1は5回、曲線2は7回及び曲線3は9回繰り返し後のスラリーから形成された酸化物についての結果を示す。

実施例4

SiO_2 として8.0重量%含有するコロイダルシリカ（日産化学工業製スノーテックスS）を水で希釈して調製）水溶液2000gと硫酸アルミニウム(Al_2O_3 として8重量%)水溶液2000gを良く混合し、均一の懸濁液とした。別に10lのフタ付ホーロー容器に水3000gと上記懸濁

(57)

1.5lを加えた。更に液温を95℃に保持し、14重量%のアンモニア水2lを加え種子チタニアヒドログルスラリーを得た。次に、沸騰状態で四塩化チタン水溶液1.5lを加えpH1として5分間保持し、更にアンモニア水を加えpH7として5分間保持した。この操作を繰返し、3回及び6回繰返し後のスラリーを得た。これらの繰返し操作終了後のスラリーを沸騰させながら1時間熟成してチタニアヒドログルスラリーを得た。このスラリーを真空ロ過器によってロ過し、更に脱イオン水によって洗浄し、塩素イオンが硝酸銀水溶液で検出されなくなる迄十分に洗浄しロ過ケーキを得た。それぞれのケーキを1.2mmφのダイス孔を有する押出成形機で円柱形に成形し、120℃にて3時間乾燥後450℃にて1時間焼成した。このものの細孔分布を第2図に実線で示す。曲線1及び曲線2はそれぞれ3回及び6回の繰返し後のスラリーから形成された酸化物についての結果を示す。

実施例3

20lホーロー容器にケイ酸ソーダ（JIS3号）

(56)

液1000gとをとり、攪拌しながら95℃に加温した。この懸濁液に、14重量%のアンモニア水300ccを加えpH8とした後、15分間保持して種子シリカ・アルミナヒドログルスラリーを得た。

次に、このスラリーに上記懸濁液200gを加えpH4とした後15分間保持し、更にアンモニア水65ccを加えてpH8とした。この操作を繰返し、夫々9回、11回、13回、15回繰返したスラリーを、比較例と同様な方法でロ過、洗浄、圧さく、成形、乾燥、焼成し、得られた酸化物の細孔分布を測定した。その結果を第4図に示す。第4図において、曲線1は9回、曲線2は11回、曲線3は13回及び曲線4は15回繰返し後のスラリーから形成された酸化物についての結果を示す。

実施例5

塩化マグネシウム($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)を脱イオン水に溶解して350g/lの水溶液を調製し、また、ケイ酸ソーダJIS3号330gと水酸化ナトリウム100gを1l中に含む混合水溶液を調

製した。次に、加熱、攪拌可能なホーロー容器に上記塩化マグネシウム水溶液 2 ℥を加え、更に上記混合水溶液 2 ℥を加えて種子シリカ・マグネシアヒドロゲルスラリーを得た。更に、上記混合水溶液 2 ℥を加え pH 1.2 として 20 分経過後、塩化マグネシウム水溶液 2 ℥を加え pH 7 とした。この繰返し操作を 20 分毎に行い、2 回及び 5 回繰返し後のスラリーを、室温で攪拌しながら 5 時間熟成し、その後、洗浄口過し成形用のケーキを得た。夫々のケーキを 1.2 mmφ 孔のダイスを有する押出成形機で円柱状に成形し、室温で 3 時間風乾後、120°C にて 3 時間乾燥し、更に 500°C にて 3 時間焼成した。得られた酸化物の細孔分布を第 5 図に示した。第 5 図において、曲線 1 は 2 回及び曲線 2 は 5 回繰返し後のスラリーから形成された酸化物についての結果を示す。

実施例 6

硫酸チタン水溶液 (TiO_2 として 2.5 重量% 含有) 400 g と硫酸アルミニウム水溶液 (Al_2O_3 として 8 重量% 含有) 5000 g とを良く混合した混合水溶液を調製した。この混合液 675 g を水

(59)

を加え攪拌しながら 95°C に加温した。次に、水酸化ナトリウム 54.0 g/ℓ の水溶液 1 ℓ を加え pH 1.0.5 として、60 分間保持して種子となるアルミナ・マグネシアヒドロゲルスラリーを生成した。更に、このスラリーに上記混合溶液 662 g を加え pH 4.5 とし、10 分間保持し、これに水酸化ナトリウム 49.0 g/ℓ 溶液 200 cc を加え pH 1.0.5 として、15 分間保持した。この操作を繰返し、2 回、4 回、6 回繰返し後のスラリーを得、以後比較例と同様な方法で口過、洗浄、圧さく、成形、乾燥、焼成し、得られた酸化物の細孔分布を測定した。その結果を第 7 図に示す。第 7 図において、曲線 1 は 2 回、曲線 2 は 4 回及び曲線 3 は 6 回の繰返し後のスラリーから形成された酸化物についての結果を示す。

4. 図面の簡単な説明

第 1 ~ 7 図は、本発明により得られた酸化物についての細孔分布を示すグラフである。

代理人 弁理士 池浦 敏明

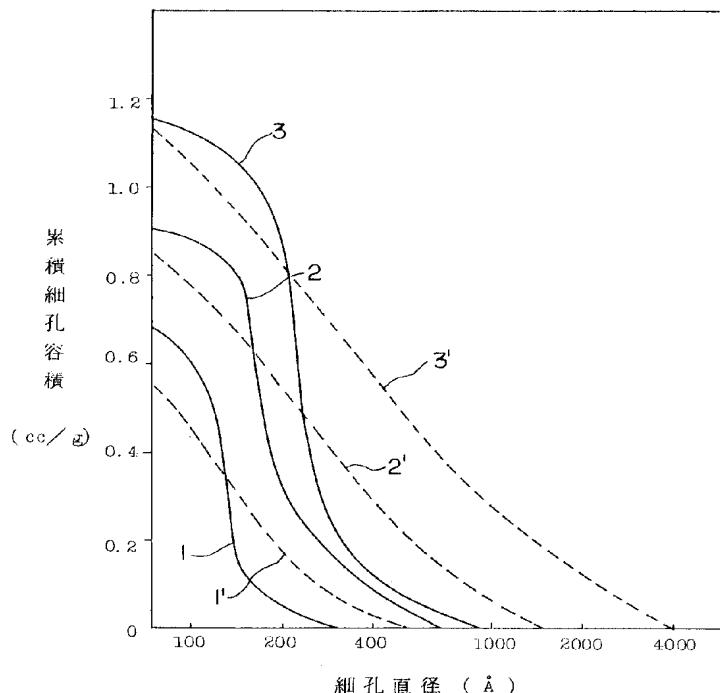
1800 g に希釈し、20 ℥のフタ付ホーロー容器に入れ攪拌しながら 85°C に昇温した。次いで 1.4 重量% のアンモニア水 950 cc を加え pH 9 とし、30 分間保持して種子アルミナ・チタニアヒドロゲルスラリーを得た。次いで、これに、混合液 IC 濃硫酸 700 g を加えを溶液 388 g を加え pH 1 IC し、10 分間保持した。これにアンモニア水 605 cc を加え pH 9 とし、30 分間保持した。この操作を繰返し行い、3, 6, 9, 12 回繰返し後のスラリーを得、以後比較例と同様な方法で処理し、500°C で 3 時間焼成した。得られた酸化物の細孔分布を第 6 図に示す。第 6 図において、曲線 1 は 3 回、曲線 2 は 6 回、曲線 3 は 9 回及び曲線 4 は 12 回繰返し後のスラリーから形成された酸化物についての結果を示す。

実施例 7

MgO 換算で 5 重量% 含有する硫酸マグネシウム水溶液 1000 g と Al_2O_3 換算で 8 重量% 含有する硫酸アルミニウム水溶液 5625 g の混合溶液を調製した。200 ℥のホーロー容器に脱イオン水 7000 g をとり、上記混合溶液 3313 g

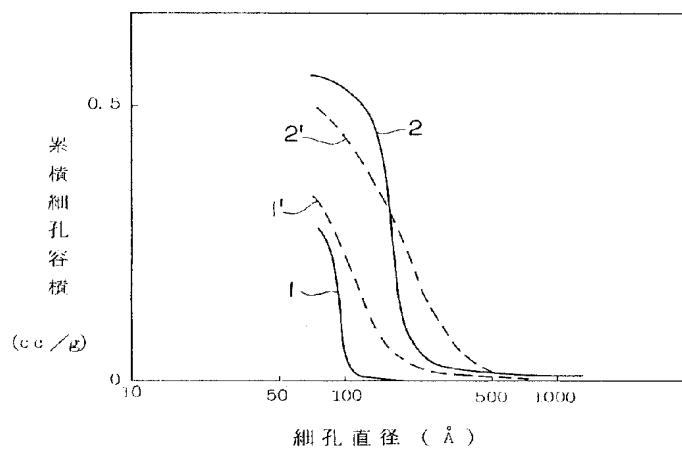
(60)

第 1 図

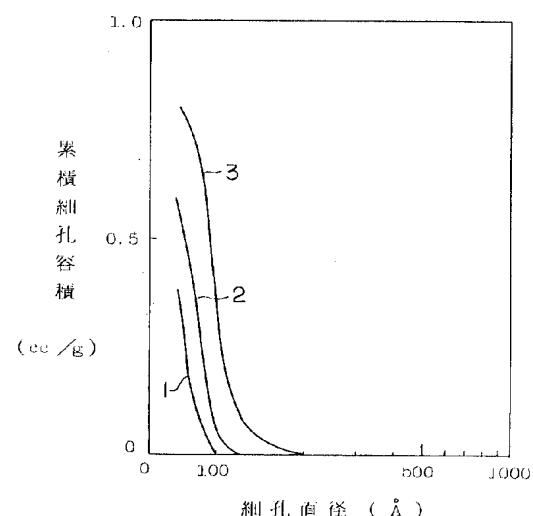


(61)

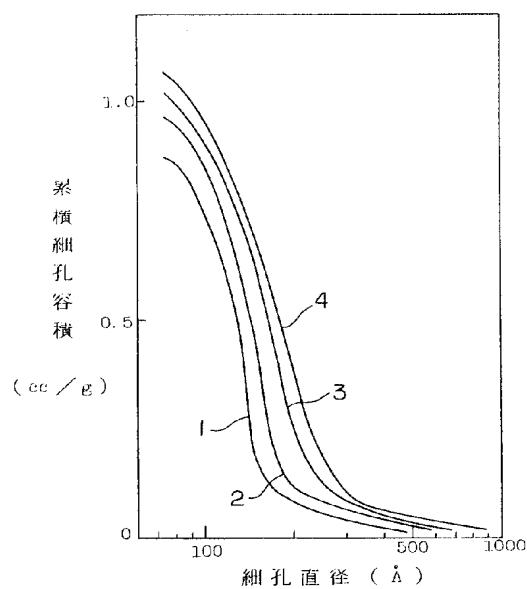
第 2 図



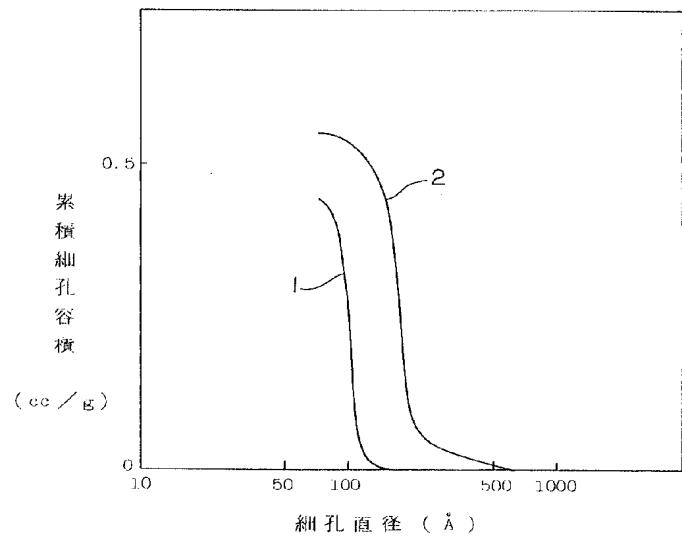
第 3 図



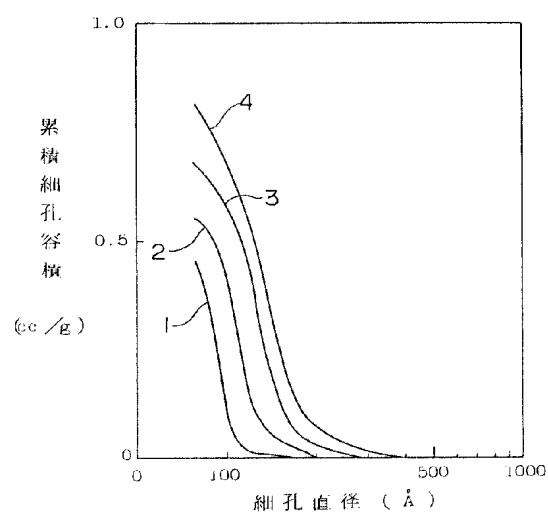
第 4 図



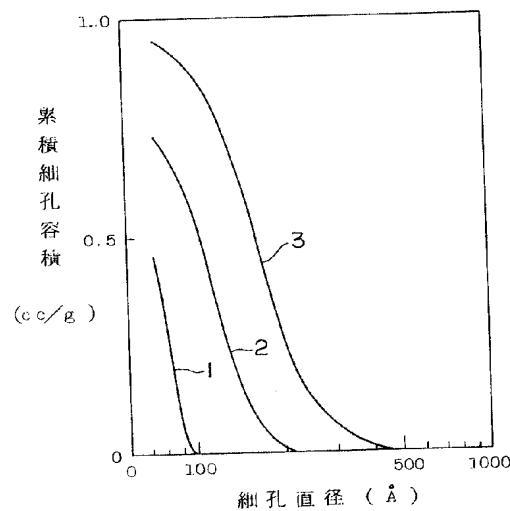
第 5 図



第 6 図



第 7 図



第 1 頁の続き

②発明者 中村宗和

横浜市保土ヶ谷区今井町220-1